Untersuchungen

über die

feuchten Zucker

der Zucker-Raffinerien.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

in der

Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. **Felix Hoppe-Seyler,**
ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Tübingen.

Vorgelegt von

Emil Teirich
aus Wien.

Zürich,
Druck von Friedrich Schulthess.
1866.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0061

Ueber „feuchte“ Zucker.

Wohl keine Erscheinung bei der Raffinerie des Rohzuckers lenkte seit einem rationellen Betriebe der Zuckerindustrie die Aufmerksamkeit des praktisch sowie des theoretisch gebildeten Fachmannes in so hohem Grade auf sich, wie die des nachträglichen Feuchtwerdens der raffinirten und schon einmal vollkommen getrockneten Zuckerbrode.

Nicht nur tritt diese Erscheinung ziemlich häufig auf, sondern meist auch in solchem Umfange, dass nicht selten die Existenz eines Etablissements dadurch gefährdet wird, indem, wenn einmal aufgetreten, dieses Uebel die Erzeugung von verkäuflicher Waare unmöglich macht, und erst nach langen, bisher meist ganz planlosen Bemühungen, einem Herumtappen ohne wissenschaftlicher Basis, ja fast immer erst durch Einstellen des Fabrikbetriebes auf mehrere Monate, gänzlich gehoben werden konnte, ohne dass man sicher war, es nicht schon in kürzester Zeit, scheinbar ohne äussere Veranlassung, von neuem bekämpfen zu müssen.

Trotzdem diese „Krankheit“ des Zuckers als ein Fluch der Zuckerindustrie schon lange gekannt, und die verschiedensten Hypothesen zur Erklärung des Ursprunges derselben aufgestellt wurden, kam man bisher weder zu einer klaren Anschauung des Wesens dieser Veränderung, welche die erzeugte Waare scheinbar ohne äussere Einflüsse erleidet, noch zur Kenntniss eines rationellen, die Krankheit rasch beseitigenden Verfahrens.

Dass das Auftreten dieser Erscheinung nicht von lokalen Einflüssen bedingt sei, geht daraus hervor, dass sie in Fabriken sich zeigte, die unter den verschiedensten Verhältnissen und nach Verfahren arbeiten, die, wenn auch im Wesentlichen dieselben, doch in den Einzelnheiten gänzlich von einander abweichend sind.

Ebenso wenig hängt es davon ab, ob Rüben oder Kolonialrohzucker als Rohprodukt zum Raffinieren benutzt wurde, obgleich man allerdings bei der Verarbeitung des letztern häufiger der Gefahr ausgesetzt ist, feuchte Zucker zu erzeugen, eine Erscheinung, die weiter unten ihre Erklärung allerdings findet.

Im Folgenden ist nun eine Reihe von Versuchen zusammen gestellt, die zum Zwecke hatten, einerseits die Natur dieser offenbaren Zersetzung des Zuckers zu erklären und aufzuhellen, anderseits aber auch die Mittel an die Hand zu geben, dem Uebel, in welchem Stadium der Entwickelung es sich auch befinden möge, Grenzen zu setzen und dessen Wiederauftreten zu verhindern.

I. Die äussern Erscheinungen an feuchten Zuckern.

Bis zu dem Momente, in dem das fertige Zuckerbrod die Trockenstube verlässt, worin sich dasselbe durch 7—10 Tage einer immer mehr gesteigerten Wärme von 35^0 C bis 100^0 C ausgesetzt befand, zeigt sich an demselben, selbst bei der aufmerksamsten Beobachtung nicht das geringste Kennzeichen seines veränderten Zustandes, der erst nach dem vollkommenen Erkalten der Waare, in manchen Fällen erst nach einem Tage ans Licht tritt.

Während ein gesundes, trockenes Brod Zucker einen schönen glasähnlichen Klang zeigt, nach jeder Richtung

gleichmässig theilbar ist, und selbst in feuchter Atmosphäre nicht über 0,5 % hygroskopisches Wasser aufzunehmen im Stande ist, zeigt das von dem Uebel befallene schon bald nach dem völligen Erkalten eine völlig veränderte Beschaffenheit.

Die ursprünglich weisse Farbe des Zuckers geht in eine graue bis gelblich schmutzige über, und er gewinnt das Aussehen, als wäre er mit Oel getränkt, er ist vollkommen klanglos, springt nicht unter dem Schlage des Hackmessers aus einander, ist weich, löst sich rascher im kalten Wasser als gesunder, hat einen merklich veränderten widerlich süssen Geschmack und zeigt mehrere Stunden nach dem Erkalten eine stets wachsende Gewichtszunahme, die endlich ihr Maximum erreicht.

So wog ein Brod eines solchen „feuchten" Zuckers:

	α. Beim Herausschaffen aus der Trockenstube:	*β.* Nach dreitägigem Lagern im Magazine:
Nr. 1.	10 K. 75	11 K. 42
„ 2.	11 K. 3	11 K. 98
„ 3.	11 K. 51	12 K. 01

Die Gewichtszunahme beträgt im Maximum demnach 7—8 %, die einer Wasseraufnahme aus der Atmosphäre zugeschrieben werden muss, da es möglich ist, durch nachheriges Trocknen solcher Zucker beliebig oft auf kurze Zeit deren ursprüngliches Gewicht wieder herzustellen. Uebrigens variirt deren hygroskopische Kraft mit dem Grade, in welchem sie von der Krankheit befallen sind, und dieser wieder scheint der Zeit proportional zu sein, die das Brod behufs des „Deckens" (Weissmachens) am Zuckerboden zuzubringen hat, und die durch manche Umstände bedingt, eine variable zwischen 5 bis 10 Tagen ist.

Die Wasseraufnahme kann jedoch in einzelnen beobachteten Fällen, besonders bei sehr fein krystallisirten Zuckern

in solchem Masse stattfinden, dass das ganze Brod eine fast plastische, steife Breiconsistenz erhält, dem Drucke mit dem Finger schon nachgibt, und wenn dasselbe in Papierverpackung liegt, durch Abgabe des feuchten Inhaltes diese durchnässt.

Der spezifisch sehr schwere, zwischen den Zuckerkrystallen eingelagerte Syrup trachtet dabei stets im Brode den tiefsten Punkt einzunehmen, wesshalb es möglich ist, durch Stürzen desselben ihn in die Spitze zu drängen und so zu sammeln, ein Verfahren, das auch in der Praxis seine Anwendung finden kann, um den Zucker wenigstens des grössten Theiles seiner Feuchtigkeit zu berauben und zu niederen Preisen verkäuflich zu machen.

Das schärfste Austrocknen ist aber nicht im Stande, dem kranken Zucker auch nur einen Theil seiner hygroskopischen Eigenschaften zu nehmen, stets macht sich die Wasser anziehende Kraft schon nach wenigen Stunden nach dem Erkalten wieder geltend.

Ebensowenig kann der Zucker durch vorsichtiges Schmelzen in eine trockene Masse verwandelt worden.

Während reiner Rohrzucker bei 159,5° C zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, bräunt sich der „feuchte“ Zucker schon bei 110° ganz bedeutend und ist bereits bei 143° in völliger Schmelzung begriffen.

Der Gedanke lag nahe, diese oben geschilderten Eigenschaften der „feuchten“ Zucker der Gegenwart von Invertzucker zuzuschreiben, und diese wieder als Resultat der Einwirkung hinzustellen, die entweder der Salzgehalt der verarbeiteten Rohwaare oder gar nur die lange dauernde Erhitzung des Syrups in den Verdampfapparaten auf denselben im Verlaufe der Fabrikation auszuüben im Stande sind. Nicht selten begegnet man jetzt noch der Anschauung, als seien die hygroskopischen Eigenschaften der erkrankten

Zucker lediglich der Beimengung zerfliesslicher Salze, besonders der Chloride, zuzuschreiben, deren vollständige Entfernung aus den Broden eine unmögliche sei.

Seltsamerweise liegen über alle diese Annahmen, keine wenigstens keine veröffentlichten theoretischen Untersuchungen vor; da dem Wenigen hierüber publicirten die Erfahrung oft geradezu widerspricht, ihm überhaupt aber jede Vollständigkeit nach irgend einer Seite hin mangelt, so wurden in Folgendem die oben aufgestellten Hypothesen der Reihe nach geprüft, um ihren Werth als Erklärung der in Rede stehenden Erscheinung würdigen zu können.

II. Ueber die Einwirkung von Salzen auf den Zucker.

Um die folgenden Versuche mit den Verhältnissen der Praxis möglichst in Einklang zu bringen, wurden dieselben im grösseren Masstabe unternommen, und zu diesem Ende mit je 10 Kilogr. = 20 Zollpfund Zucker gearbeitet, der vorerst durch eine genaue Analyse als ein fast chemisch reiner Raffinade Rübenrohrzucker erkannt wurde.

Zwei vergleichende Proben desselben ergaben:

	α. Zucker von der Spitze des untersuchten Brodes:	*β.* Zucker vom Boden des untersuchten Brodes:
Rohrzucker	99,57 %	99,54 %
Wasser	0,27 „	0,27 „
Unorgan. Salze	0,11 „	0,09 „
	99,95 %	99,90 %

A. Einfluss der Beimengung von Salzen auf die Krystallisationsfähigkeit des Rohrzuckers.

Um diesen Einfluss kennen zu lernen, wurden je 10 Kilogr. des oben erwähnten Zuckers zu einem dicken Syrup

gelöst, und die jedenfalls sehr bedeutende Menge von 2 % derjenigen Salze beigemengt, deren Vorkommen in der Rübe und demnach auch im Rohzucker erwiesen war.

Die so erhaltenen Lösungen wurden in einem kleinen, zu ähnlichen Laboratoriumversuchen vorhandenen Vacuumapparate bis zur eintretenden Krystallisation eingedickt, was nach circa einer Stunde der Fall war (auf „Korn" gekocht), und nunmehr in Formen ausgefüllt und weiter genau so behandelt, wie die Zuckerbrode im Fabrikbetriebe, jedoch mit der Vorsicht, dass zu ihren „Decken" (um sie weiss zu machen) nur ganz reiner Zucker derselben Art wie der ursprünglich verwendete benützt wurde.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

10 Kilogr. Zucker versetzt mit 2 % oder:

200 grm.	Kochsalz	ergaben als Ausbeute an weissem Zucker							5 k	72
„	„ Natronsalpeter	wasserfrei gewogen.	„	„	„	„	„	„	7 k	10
„	„ Chlorcalcium		„	„	„	„	„	„	5 k	99
„	„ Schwefels. Kali		„	„	„	„	„	„	7 k	50
„	„ Kohlens. Kali		„	„	„	„	„	„	6 k	13

Eine unter denselben Verhältnissen behandelte Zuckermasse von 10 Kilogr. ohne Beimengung ergab an krystallisirtem trockenem Zucker 8,74 Kilogr., es hinderte demnach ein Zusatz von

200 grm.	Kochsalz	die Krystallis. v.	3 k	02	Rohrz. entspr.	ca.	30	%		
„	„ Natronsalpeter	„	„	„	1 k	64	„	„	„	16,5 „
„	„ Chlorcalcium	„	„	„	2 k	75	„	„	„	27,5 „
„	„ Schwefels. Kali	„	„	„	1 k	24	„	„	„	12,5 „
„	„ Kohlens. Kali	„	„	„	2 k	61	„	„	„	26,0 „

Der im Anfange freiwillig aus der Zuckerkrystallmasse abfliessende Syrup wurde beiseite gestellt und zu weiteren Versuchen aufbewahrt, in ihn war der Haupttheil der gelösten Salze übergegangen.

Die bei obigen Versuchen erhaltenen Zucker wurden

nun in der Trockenstube bei 95 ° C. getrocknet, und nach demselben durch 3 Tage an einem feuchten Orte aufbewahrt.

Nach dieser Zeit fand deren Untersuchung statt.

Sie zeigten sich durchgängig von blendender Weisse, schönem Klang, kurz waren dem Aussehen nach von dem ursprünglich angewandten reinen Zucker durchaus nicht zu unterscheiden. Aeusserlich war von einer Wasseraufnahme keine Spur zu bemerken, obwohl alle Brode eine kleine Gewichtszunahme, wie eine vorgenommene Wägung ergab, allerdings zeigten, ohne dass diese jedoch eine andere, höhere gewesen wäre, als bei gesundem, gutem Zucker. Sie variirte zwischen 0,31 und 0,71 Procent.

Man ist diesen Versuchen nach zu dem Schlusse daher vollkommen berechtigt: Obgleich die Beimengung von Salzen zum Zucker dessen Krystallisationsfähigkeit, resp. die Ausbeute an krystallisirtem Zucker vermindern, tragen sie doch nicht im Geringsten dazu bei, feuchte Zucker zu erzeugen.

Die Chloride scheinen hiebei von nachtheiligerem Einflusse zu sein als die andern Salze.

Um nun weiter zu bestimmen, wie viel von den Salzen im Zucker haften geblieben, wurde von jedem der obigen gewonnenen Zucker eine Probe der Einäscherung unterzogen. Es gab

Zucker	mit	Kochsalzbeimengung	Asche 0,12 %.
„	„	Natronsalpeter	0,20 „
„	„	Chlorcalcium	0,13 „
„	„	Schwefelsaurem Kali	0,22 „
„	„	Kohlensaurem Kali	0,21 „
„	ohne	Beimengung	0,10 „

Unterschiede auffallender Art lassen sich hieraus wohl nicht

erkennen, wenngleich die mit Salzen versetzten Zucker durchgehends einen etwas höheren Gehalt an Asche zeigen als die ursprünglich angewandte Musterprobe. Jedenfalls rührt dieser geringe Mehrgehalt mehr von eingeschlossenen als von anhaftenden Salzpartikelchen her.

Es ist durch diesen Versuch der Beweis hergestellt, dass es selbst bei sehr grossem Salzgehalt des Rohzuckers möglich ist, für die Praxis wenigstens salzfreien Raffinadezucker herzustellen, woraus hervorgeht, wie unbegründet die oft gehegten Bedenken gegen das Verarbeiten stark aschehaltiger Rohwaaren wenigstens von diesem Gesichtspunkte aus, sich erweisen.

B. Untersuchung der Syrupe vom Versuche A.

Die hier angegebenen Resultate über die Zusammensetzung der frei abtropfenden sogenannten „grünen Syrupe" vom Versuche II wurden nach einer Methode erhalten, die den Einfluss des grossen Salzgehaltes auf das Polarisationsverfahren bei Bestimmung des Zuckers berücksichtigt und die den Gegenstand einer weiteren Arbeit bilden soll

Als Zusammensetzung der Syrupe ergab sich in Procenten:

	Rohrzucker	Invertzucker.		Salze.	Wasser.
1.	66,33	0,37	Kochsalz	1,33	31,97
2.	70,00	0,39	Natronsalpeter	1,50	29,11
3.	68,99	0,33	Chlorcalcium	1,48	29,20
4.	71,22	0,40	Schwefels. Kali	1,25	27,23
5.	68,11	0,31	Kohlens. Kali	1,09	30,49

Die Lösungen reagirten durchweg schwach sauer, über die Natur der vorhandenen Säure konnte jedoch kein genauer Aufschluss erhalten werden.

Da wegen der schwierigen Trennung der concentrirten Syrupe von den gebildeten Zuckerkrystallen, und der Eigen-

schaft des Zuckers fast stets übersättigte Lösungen zu bilden, die Bestimmung unmöglich wurde, wie viel davon durch die beigemengten Salze absolut an der Krystallisation gehindert wurde, so wurden wenigstens die Grenzen beiläufig festgesetzt, bis zu welchem Grade des Salzgehaltes, überhaupt die erhaltenen Lösungen krystallisationsfähig bleiben.

Als Grenze der Krystallisationsfähigkeit, bestimmt durch allmäligen Zusatz von immer grösseren Salzquantitäten, ergab sich folgendes:

Rohrzucker verliert die Fähigkeit, Krystalle aus seinen Lösungen abzuscheiden, bei einem Gehalte an:

3,50 % Kochsalz.
3,00 „ Natronsalpeter.
4,25 „ Chlorcalcium.
5,25 „ Schwefelsaurem Kali.
5,25 „ Kohlensaurem Kali.

Ein Resultat, das wenigstens in Betreff des ungleichen Verhaltens der Chloride überraschend ist.

Natürlich sind obige Zahlen nur als beiläufige Maximalwerthe zu betrachten.

III. Verhalten reiner Rohrzuckerlösungen beim anhaltenden Kochen mit Wasser.

α. Verhalten beim Kochen unter Zutritt von atmosphärischer Luft.

Drei Liter einer Rohrzuckerlösung in destillirtem Wasser von 1,0322 spec. Gew. wurden in einem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale bei 100° C. durch 16 Stunden erhalten, und in einem Zeitraume von je zwei Stunden eine Probe von circa 25 cc. derselben entnommen und im Polarisationsinstrumente geprüft. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit approximativ wieder zugesetzt.

Die in Rede stehende Rohrzuckerlösung zeigte bei dieser Behandlung eine mit der Zeitdauer der Erwärmung in einem rapiden Verhältnisse steigende Zunahme des Gehaltes an links drehendem Invertzucker, neben einer steigenden sauern Reaktion.

Da mit ungleich dichten Flüssigkeiten, der Natur der Sache nach, gearbeitet werden musste, so sind die hier erhaltenen Resultate, um sie vergleichbar zu machen, auf den Gehalt an Rohrzucker zurückgeführt.

Gehalt der Rohrzuckerlösung an Rohrzucker vor Beginn des Versuches 8 %.

1.	Beginn d. Versuchs:			Verhältniss d. Rohrz. z. Invertz.					1 : 0
2.	nach	2	Stunden:	„	„	„	„	„	1 : Spur
3.	„	4	„	„	„	„	„	„	1 : 0,12
4.	„	6	„	„	„	„	„	„	1 : 0,20
5.	„	8	„	„	„	„	„	„	1 : 0,39
6.	„	10	„	„	„	„	„	„	1 : 0,74
7.	„	12	„	„	„	„	„	„	1 : 1,69
8.	„	14	„	„	„	„	„	„	1 : 3,01
9.	„	16	„	„	„	„	„	„	1 : 5,65

Der so rasch wachsende Gehalt an Invertzucker der erhitzten Lösung ist zum grossen Theile dem Einflusse der gebildeten Säure zuzuschreiben, der im Verlaufe des Versuches sich ganz deutlich zu erkennen gibt.

Um denselben bestimmter nachweisen zu können, wurde obiger Versuch in der Weise wiederholt, dass durch zeitweiligen Zusatz von chemisch reinem Aetzammoniak die gebildete Säure stets neutralisirt, und die Lösung schwach alkalisch erhalten wurde.

Wie zu erwarten stand, zeigte sich hier die Zunahme der Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker als eine bedeutend geringere, und die beim ersten Versuche beobachtete Braunung der erhitzten Lösung trat hier nur so weit

auf, dass nach 16stündigem Kochen erst eine schwach weingelbe Färbung sich bemerkbar machte, während früher vor der Probe 5 ° an bereits behufs der Polarisation eine Klärung der Flüssigkeit mit Bleiessig (basisch essigsaurem Bleioxyd) und Filtration über Spodium nothwendig war.

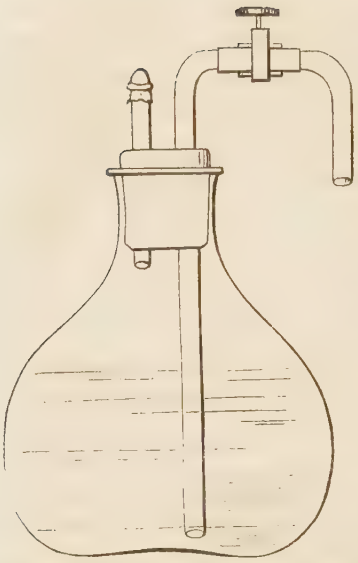
1. Vor dem Versuche: Verhältniss d. Rohrz. z. Invertz. 1 : 0
2. nach 2 Stunden: „ „ „ „ „ 1 : Spur
3. „ 4 „ „ „ „ „ „ 1 : 0,11
4. „ 6 „ „ „ „ „ „ 1 : 0,20
5. „ 8 „ „ „ „ „ „ 1 : 0,31
6. „ 10 „ „ „ „ „ „ 1 : 0,44
7. „ 12 „ „ „ „ „ „ 1 : 0,60
8. „ 14 „ „ „ „ „ „ 1 : 0,77
9. „ 16 „ „ „ „ „ „ 1 : 1,10

Die hier verwendete Flüssigkeit zeigte dasselbe specifische Gewicht von 1,0322 wie die vorhergehende.

Es folgt aus diesen, unter sonst gleichen Verhältnissen vorgenommenen Versuchen deutlich die Regel, welche bei gut geleitetem Fabrikbetriebe schon längst befolgt wird, dass die Zuckerlösungen stets im Zustande alkalischer Reaktion zum Verkochen zu bringen seien.

β. Verhalten beim Kochen unter Luftabschluss.

Ein Liter einer Zuckerlösung von 8 % Gehalt an Rohrzucker und dem specifischen Gewicht von 1,0322 wurde in einem Glaskolben im Wasserbade durch ebenfalls 16 Stunden erhitzt. Der Kolben wurde behufs des Luftabschlusses mit einem Kautschoukpfropf dicht geschlossen, der mit einer doppelten Bohrung versehen war. In der einen trug er ein Glasrohr, verschlossen durch ein kleines Kautschoukventil, das allerdings den im Kolben gebildeten Dämpfen den Austritt gestattete, jedoch den Luftzutritt völlig abhielt.



Die zweite Bohrung trug ein Glasrohr, das bis auf den Kolbenboden reichte und an seinem freien Ende ausser dem Kolben ein dichtes Quetschhahnventil befestigt hatte, das die Verbindung mit einem umgebogenen, nach abwärts gerichteten Glasrohre bildete.

Diese Einrichtung machte es möglich, Proben dem kleinen Apparate zu entnehmen, ohne der Luft gleichzeitig Eintritt zu gestatten, indem man das erste Kautschoukventil durch Niederhalten auf kurze Zeit schloss, und nach Oeffnung des Quetschhahnes die Flüssigkeit durch den im Innern entstehenden Dampfdruck nach Belieben austreten lassen konnte. Zugleich war es andererseits möglich, durch dasselbe Rohr Wasser als Ersatz für das Verdampfte eintreten zu lassen.

Auch hier wurde in Zeiträumen von je zwei Stunden die Flüssigkeit untersucht, und es zeigte sich dann ganz auffallend genau die Zunahme an Invertzucker proportional der Dauer des Erhitzens.

Auch hier wurden die Resultate wieder auf das Verhältniss zwischen Rohr- und Invertzucker zurückgeführt.

Nach 16stündigem Erhitzen konnte mittelst Lacmus keine saure Reaktion nachgewiesen werden.

Setzt man die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Zuckermenge gleich Eins, so wird:

1. Vor d. Versuche d. Verhältniss d. Rohrz. z. Invertz. 1 : 0
2. nach 2 Stunden „ „ „ „ „ „ 1 : Spur
3. „ 4 „ „ „ „ „ „ „ 1 : 0,10
4. „ 6 „ „ „ „ „ „ „ 1 : 0,18
5. „ 8 „ „ „ „ „ „ „ 1 : 0,23
6. „ 10 „ „ „ „ „ „ „ 1 : 0,28
7. „ 12 „ „ „ „ „ „ „ 1 : 0,33
8. „ 14 „ „ „ „ „ „ „ 1 : 0,37
9. „ 16 „ „ „ „ „ „ „ 1 : 0,50

IV. Einfluss des anhaltenden Erwärmens auf Lösungen von käuflichem Rohzucker.

Um das Verhalten einer Lösung von Rohzucker, wie er eben im Fabriksbetriebe zur Verwendung gelangt, mit dem einer reinen Zuckerlösung zu vergleichen, wenn erstere unter denselben Verhältnissen wie die zweite behandelt, der Einwirkung einer Kochhitze von 100 ° C. unterworfen wird, wurde eine Lösung von 8 % dieser Zuckersorte wie oben beschrieben, zuerst an freier Luft durch 16 Stunden erhitzt, dann aber eine gleiche Lösung unter Luftabschluss dieselbe Zeit hindurch gekocht.

Dieser Versuch wurde, um etwaige Unterschiede im Verhalten von Rüben- und Colonialrohzucker zu constatiren, mit folgenden zwei Zuckersorten angestellt:

	Rohrz.	Invertz.	Wasser.	Nichtz.	Summe.
1. Rübenrohzucker von Gross-S**	96,20	0,25	1,80	2,10	100,35
2. Colonialrohzucker Havannah blond II.	96,32	0,38	2,50	1,37	100,57

Es wurde die Wahl dieser beiden Sorten so getroffen, dass sie, was behufs der Vergleichung von Wichtigkeit ist, wenigstens annähernd gleiche Zusammensetzung zeigten.

α. Verhalten nativer Rohzuckerlösungen beim Kochen unter Luftzutritt.

Verhältniss v. Rohr- z. Invertzucker:	Rübenrohz.	Colonialrohz.
1. vor dem Versuche:	1:0,02	1:0,02
2. nach 2 Stunden:	1:0,14	1:0,16
3. „ 4 „	1:0,31	1:0,51
4. „ 6 „	1:1,37	1:1,41
5. „ 8 „	1:2,61	1:2,70
6. „ 10 „	1:2,83	1:3,77
7. „ 12 „	1:5,10	1:6,12
8. „ 14 „	1:7,00	1:8,25
9. „ 16 „	1:8,93	1:9,69

Die schon schwach saure Reaktion der Lösungen vor dem Versuche steigerte sich während demselben zu einer ganz bedeutend hervortretenden, was insbesondere für die Lösung des Colonialzuckers gilt.

Die ursprünglich gelblichen Lösungen nahmen gegen das Ende des Versuches eine ziemlich dunkelbraune Färbung an.

β. Verhalten beim Kochen unter Luftzutritt von neutral oder schwach alkalisch erhaltenen Rohzuckerlösungen.

Obiger Versuch wurde mit einer ganz gleichen Zuckerlösung unter steter Neutralisation der gebildeten Säure mittelst Aetzammoniak wiederholt.

Verhältniss v. Rohr- z. Invertzucker:	Rübenrohz.	Colonialrohz.
1. vor dem Versuche:	1:0,02	1:0,02
2. nach 2 Stunden:	1:0,13	1:0,13
3. „ 4 „	1:0,26	1:0,26
4. „ 6 „	1:0,40	1:0,43
5. „ 8 „	1:0,68	1:0,67
6. „ 10 „	1:1,41	1:1,43

	Rübenrohz.	Colonialrohz.
Verhältniss v. Rohr- z. Invertzucker:		
7. nach 12 Stunden:	1:1,62	1:1,69
8. „ 14 „	1:1,99	1:1,99
9. „ 16 „	1:2,57	1:2,69

Die Uebereinstimmung der in beiden Fällen erzielten Resultate ist auffallend. Es geht daraus hervor, dass es, abgesehen von etwaigem sonstigen Verhalten für den Raffineur gleichgültig, wenigstens in Hinsicht des Zuckerverlustes beim Verkochen sein kann, ob er Colonial- oder Rübenrohrzucker verarbeitet.

Zugleich zeigen diese Versuche, dass die Umwandlung des Rohr- in Invertzucker, unter sonst gleichen Verhältnissen, wohl zum grössten Theile als eine Function der Kochdauer beim Eindicken der Syrupe anzusehen ist.

Endlich wurde noch ein Versuch unternommen, wie sich das Verhalten der zwei verschiedenen Zuckersorten beim Eindicken im luftverdünnten Raume zeige, also unter Verhältnissen, wie sie die Praxis bietet.

Zu diesem Ende wurden aus obigen 2 Rohzuckern zwei Lösungen von 20 % Zuckergehalt hergestellt und einer 6stündigen Kochdauer in einem kleinen Vacuumverdampfapparate bei circa 19—20″ Luftleere unterworfen.

Das verdampfte Wasser wurde durch zeitweisen Zusatz von neuem, destillirtem, ersetzt.

Der Syrup wurde im Zustande der alkalischen Reaktion durch Zusatz von Kalkwasser erhalten.

1. Rübenrohzuckerlösung nach 6 Stunden Kochdauer:
Lösung von 1,0778 spez. Gew. Gehalt an Invertzucker 4,79 %
2. Colonialrohzuckerlösung nach 6 Stunden Kochdauer:
Lösung von 1,0759 spez. Gew. Gehalt an Invertzucker 5,10 %

Ein Resultat, das die oben erhaltenen vollständig bestätigt.

V. Einfluss der Gegenwart von Invertzucker auf das Krystallisationsvermögen von Rohrzuckerlösungen.

Der Einfluss, den lange dauerndes Kochen auf Rohrzuckerlösungen ausübt, beschränkt sich nach den vorhergegangenen Versuchen wohl lediglich auf die Umwandlung des rechtsdrehenden in linksdrehenden Zucker, und diesem wird nun meist das Vermögen zugeschrieben, wenn bis zu einem gewissen Prozentsatze gegenwärtig, ein Feuchtwerden der Rohrzuckerbrote zu bewirken.

Um zu constatiren, von welchem Einflusse es auf die Qualität des erzeugten Raffinadezuckers sei, wenn Syrupe mit grossem Gehalte an Invertzucker zur Verarbeitung gelangen, wurde auf folgende Weise verfahren:

α. Eine Lösung von 10 Kilogr. Runkelrübenrohzucker wurde zu einer Dichte von 1,2903 (also circa 60 % Zucker enthaltend) hergestellt und durch 2 Tage, durch je 12 Stunden im Vacuum, in Summe also durch 24 Stunden bei circa 18″ Luftleere gekocht.

Die endlich in eine Form gefüllte, auf „Korn“ gekochte Zuckermasse hatte sich während dieser Zeit bedeutend verändert. Die Krystallisationsfähigkeit war nur sehr geringe geworden, es konnten nur mit Mühe Krystalle in der zähen, schleimigen Masse erzeugt werden, die sich bedeutend gebräunt hatte.

Sie enthielt im Momente des Ausfüllens in die Form 11,33 % Invertzucker.

Nach der üblichen Behandlung am Zuckerboden wurde das erhaltene Zuckerbrod getrocknet, gewogen und der feuchten Luft eines Magazines durch einen Tag ausgesetzt. Das Brod zeigte sich hiebei vollkommen gesund, seine Zunahme an Gewicht, entsprechend seiner hygroscopischen Eigenschaft betrug nur 0,44 % des ursprünglichen Gewichtes. Allerdings war der erhaltene Zucker gelb, fleckig, von fehler-

hafter Beschaffenheit, aber entschieden gesund und nicht mehr hygroscopisch, als jeder andere Raffinadezucker.

β. Um die Grenze zu bestimmen, bis zu welcher ein Zusatz von Invertzucker die Krystallisationsfähigkeit einer Rohrzuckerlösung nicht vollkommen aufhebt, wurden je 5 Kilogr. trockenen Rohrzuckers mit 10, 11, 12 % Invertzucker gemengt und nach dem Eindicken im Vacuumapparate zur Krystallisation in kleine Formen ausgefüllt.

Bei einem Zusatze von 10 % Invertzucker war es noch möglich, im Apparate selbst Krystalle zu erzeugen — über diesen Zusatz hinaus gelang diess nicht mehr, doch krystallisirte die „auf Fadenprobe" verkochte Zuckermasse noch ganz gut in den Formen.

Erst bei 15 % Invertzuckergehalt der Füllmasse konnte nicht mehr ein festes Brod Zucker erhalten werden; obgleich auch hier noch Rohrzuckerkrystalle in der Zuckermasse sich in grosser Menge abschieden und auch am Centrifugalapparat vom anhängenden zähen Syrup sich trennen liessen.

Der so erhaltene Syrup zeigte nach vorgenommener Untersuchung einen Gehalt von 45 % Invertzucker und 55 % Rohrzucker, berechnet auf trockene Masse. Durch nochmaliges Eindicken der vorher mit Wasser verdünnten Lösung der beiden Zuckerarten konnten aus dieser keine Rohrzuckerkrystalle mehr erhalten werden, und so dürfte der Grenzpunkt bestimmt sein, bis zu welchem ein Zusatz von Invertzucker das Krystallisationsvermögen des Rohrzuckers aufzuheben im Stande ist.

Die aus den ersten 4 Versuchen resultirenden Zuckerbrode liessen sich vollkommen weiss und schön ausarbeiten und lieferten ein vollkommenes, nach jeder Hinsicht gesundes, trockenes Stück Zucker, das in jeder Hinsicht dem im Versuche *α* erhaltenen vorzuziehen war.

Es ist hienach constatirt, dass die blosse Gegenwart von Invertzucker in der zur Krystallisation kommenden Zuckermasse nicht hinreicht, dem daraus gewonnenen Zucker die Eigenschaft feucht zu werden, zu ertheilen.

In den bei allen bisher vorgenommenen Versuchen erhaltenen fertigen raffinirten Broden war aber auch nicht eine Spur von Invertzucker zu entdecken, und es ist demnach möglich, durch Decken derselben mit reinen Rohrzuckerlösungen daraus auch die letzten Theile des Gehaltes an Invertzucker zu entfernen.

VI. Analytische Untersuchung der feuchten Zucker.

Nachdem hiemit die gangbarsten Hypothesen über die Ursachen der seltsamen Veränderung des raffinirten Rohrzuckers widerlegt waren, musste daran gedacht werden, durch genaue Untersuchung der erkrankten, feuchten Zucker auf Erklärung dieser Erscheinung zu kommen.

Zu diesem Ende wurden von verschiedenen Füllungen (respective Arbeitszeiten) Proben des fertigen aber feucht gewordenen Produktes entnommen und einer sorgfältigen analytischen Untersuchung unterworfen.

Folgende Resultate geben ein Bild von der Zusammensetzung der erkrankten Zucker in Prozenten.

	Rohrzucker.	Invertzucker.	Wasser.	Asche.	Fremde organ. Körper.	Summe.
1.	85,06	4,55	7,72	0,11	2,76	100,20
2.	85,99	3,78	7,57	0,10	2,73	100,17
3.	83,07	5,03	8,51	0,10	3,00	99,71
4.	84,03	5,10	8,93	0,19	2,00	100,25
5.	85,83	3,63	7,91	0,20	2,20	99,77
6.	85,43	3,91	8,45	0,11	2,24	100,17

Die Lösung dieser 6 Proben in Wasser war in allen Fällen schwach opalisierend und von stark saurer Reaktion.

Mit Bleiessig (basisch essigsaurem Bleioxyde) versetzt, entstand eine weisse, milchige Trübung, die durch Filtration von der reinen Zuckerlösung getrennt werden konnte, während die ursprüngliche Flüssigkeit selbst nach erfolgter Filtration ihre Trübung behielt.

Vor allem fällt bei Betrachtung obiger Analysen der erkrankten Zucker der bedeutende Gehalt an Invertzucker in die Augen, der offenbar nicht aus dem verarbeiteten Rohmateriale stammen kann, da ja die vorigen Versuche zeigten, dass eine Beimengung selbst von 12 % desselben zur Füllmasse noch vollständig durch das Ausdecken am Boden mit reiner Rohrzuckerlösung aus den Broden entfernt wird.

Es muss demnach dieser Invertzucker während des Verbleibens der Zucker am Zuckerboden, kurz vor deren Einsetzen in die Trockenstube, sich gebildet haben, also während der letzten Tage, die sie behufs des Abtropfens der letzten Syrupquantitäten am Boden verweilten.

Aus diesem Gehalte einer hygroscopischen Zuckerart ist allein schon die Wasseraufnahme und die damit verbundene Gewichtszunahme erklärlich.

Am meisten Beachtung aber verdient die unzweifelhaft nachgewiesene Gegenwart von fremden organischen Verbindungen, die hier in wirklich ganz erstaunlichen Quantitäten auftreten und wohl zum ersten Male in einem raffinirten Brode nachgewiesen wurden.

Es lag nahe, das Hauptaugenmerk auf diese organischen Beimengungen zu legen, und deren Natur zu erforschen. Aus diesem Grunde wurden fernere Versuche eingeleitet, welche vorerst den Zweck hatten, zu constatiren, ob diese organischen Verbindungen in dem zwischen den Rohrzuckerkrystallen der feuchten Zucker eingelagerten Syrupe gelöst enthalten sind.

Zu diesem Ende musste vor allem eine Trennung des Syrupes von den Krystallen vorgenommen werden, die wegen

der verhältnissmässig doch geringen Quantität desselben, die in je einem Zuckerbrode vorhanden war, zwar etwas schwierig, aber doch in genügender Weise gelang.

Zu diesem Ende wurde eine Anzahl feuchter Brode gestürzt, mit ihrer Spitze nach unten gestellt, und nach dem Verlaufe von 24 Stunden der äusserste Theil derselben abgenommen, der dann den grössten Theil des im Brode enthaltenen Syrupes enthielt. Mehrere der so gewonnenen Spitzen wurden nunmehr in einer Porzellanreibschaale zerdrückt und der so erzeugte Brei in einen mit einem Asbestpfropf verschlossenen Glastrichter gefüllt, dessen Ende durch einen Kautschoukschlauch mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht war.

Nachdem die Luft unter der Zuckermasse möglichst verdünnt war, begann der Syrup langsam auszutropfen, und so gelang es, über Nacht mehr als 100 Gramme desselben zu sammeln.

Die Reaktion desselben war eine stark saure.

Die Polarisation dieses Syrupes ergab folgende Zusammensetzung desselben:

Rohrzucker	23,33 %
Invertzucker	51,71 „
Wasser und fremde Bestandtheile . . .	24,96 „

Zur Bestimmung der Natur der organischen Substanz wurde vor allem eine Vorprobe auf den Gehalt des Syrupes an stickstoffhaltigen Verbindungen vorgenommen. Beim Erhitzen mit Aezkali konnte dann auch ganz deutlich die Reaktion auf Ammoniak vorgenommen werden. Noch deutlicher gelang der Nachweis des Stickstoffes durch Erhitzen der vorerst getrockneten Syrupmasse mit Kalium. Nach der Verbrennung des letzteren feuchtete man die zurückgebliebene Schmelze mit Wasser an, fügte der erhaltenen Solution eine Lösung von Eisenoxyduloxyd zu und säuerte mit Salzsäure

an. Die entstandene dunkelblaue Färbung liess sogar auf nicht unbedeutende Stickstoffmengen schliessen.

Nunmehr wurde auch eine quantitative Bestimmung des Stickstoffes nach der bekannten Methode von Will und Varrentrapp vorgenommen.

3 Gramm trockene Zuckermasse entsprachen 0,202 grm. $Pt\,Cl_2 + Cl\,N\,H_4$ und diesen 0,0126 grm oder 0,42 % Stickstoff in der trockenen Masse des Syrupes.

Bei einem durchschnittlichen Wassergehalte von circa 25 % des letzteren berechnet sich die darin enthaltene Stickstoffmenge auf 0,315 %.

Während eine mit gesundem Raffinadezucker vorgenommene Untersuchung auch nicht eine Spur von Stickstoff in demselben erkennen liess, enthielt, wie die vorgehenden Analysen des feuchten Zuckers zeigen, dieser circa 2,0 % Eiweisskörper im Mittel;

Da offenbar der im Syrupe bestimmte Stickstoffgehalt nicht die ganze Masse desselben ausmachte, so musste ein Theil der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen im ungelösten Zustande entweder anhaftend oder in die Zuckerkrystalle eingeschlossen, gesucht werden. Zu diesem Ende wurde eine mikroscopische Untersuchung des nach der Extraction des Syrupes zurückgebliebenen Krystallbreies vorgenommen, und hier zeigte sich denn die überraschende Erscheinung, dass die ganze Breimasse von einer ganz dichten, üppigen Vegetation eines Pilzes durchzogen war, dessen Mycelium sich in Nestern stellenweise vereinigt fand.

Auch in dem vorher gesammelten Syrupe konnten nunmehr abgerissene Stücke der eingeschürten Glieder und Sporen des Fermentes der Milchsäuregährung mit Leichtigkeit gefunden werden, wenn auch dieselben in verhältnissmässig geringer Menge darin vertheilt vorkamen.

Nun war es mit einem Male klar, dass hier eine Milch-

säure Gährung der Krankheit und Veränderung des Zuckers zu Grunde lag und es kam nur mehr noch darauf an, auch die gebildete Milchsäure im Zucker nachzuweisen, was, wie folgt, auch wirklich möglich war.

Ein halbes Kilogramme eines sehr feuchten in Nr. 3 untersuchten Zuckers von ganz besonders stark saurer Reaktion, wurde zu Brei zerrieben und mit einem Gemenge von Alkohol (95grädig) und wasserfreiem Aether durch beiläufig einer halben Stunde in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Schütteln digerirt, und nach dem Dekantiren des alkoholischen Auszuges der restirende Zuckerbrei mit demselben Gemenge von Alkohol und Aether drei Male gewaschen und alle Waschflüssigkeiten vereinigt.

Im Ganzen betrug die so erhaltene Flüssigkeitsmenge circa 1 Liter.

Nach kurzem Erwärmen des Krystallbreies wurde ein Theil desselben in Wasser aufgenommen und auf seine Reaktion geprüft. Diese stellte sich nunmehr als ganz unbedeutend sauer heraus, doch war es nicht möglich, denselben selbst nach wiederholtem Behandeln mit dem alkoholischen Gemenge gänzlich von seiner Säure zu befreien. Der alkoholische Auszug wurde nunmehr einer langsamen Destillation unterzogen und bis auf 30 ^{cc} eingeengt. Der übergehende Alkohol und Aether reagirte neutral, die erhaltenen 30 ^{cc} aber sehr stark sauer. Sie bestanden aus einer schwach gelblichen, schwer beweglichen Flüssigkeit von Syrupconsistenz. Sie enthält Glycerin, Milchsäure, Bernsteinsäure und etwas Zucker, ungelöst blieben Eiweiss und Mannit.

Diese Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade eingedickt, dann durch Kalkwasser vollkommen neutralisirt und abermals im Wasserbade zur Trockene gebracht, endlich das Gewicht der so erhaltenen gelben krümmeligen Masse zu 10,112 grm.

bestimmt. Diese wurde nun nochmals mit dem Gemenge von Alkohol und Aether behandelt, wobei bloss Glycerin sich löst. Nunmehr wird der Rückstand mit Alkohol von 90—95° behandelt, der eine weisse körnige Masse von fast reinem milchsaurem Kalke nach dem Verdampfen zurückliess, wie diess die darauf folgende quantitative Untersuchung desselben ergab.

Die Einäscherung des erhaltenen Rückstandes ergab folgende Resultate:

	I.	II.
Gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz	1,694 grm.	2,245 grm.
Rückstand nach dem Glühen	0,374 „	0,439 „
Woraus Calciumoxyd	0,301 „	0,301 „
Gewogene Menge Substanz	1,694 „	2,245 „
Berechnete Menge milchsaurer Kalk aus dem gefundenen Caliumoxyde	1,655 „	2,206 „

Der durch vorstehende Analyse bestimmte Kalk wurde als schwefelsaures Salz gewogen, in das er durch Behandlung mit schwefelsaurem Ammoniak überführt wurde. Die untersuchte Substanz bestand demnach fast aus reinem milchsaurem Kalke und ist damit die Existenz der Milchsäure im vorliegenden Zucker nachgewiesen, was übrigens ausserdem durch deren bekannten Reaktionen auf qualitativem Wege mit Bestimmtheit schon vorher festgestellt worden war.

Das Gewicht des aus 500 grm. erhaltenen milchsauern Kalkes betrug 8,550 grm. (La 2 Ca O 6 aq.) entsprechend 7,00 grm. Milchsäure in der angewandten Zuckermasse oder 1,4 %.

Mit vorstehenden Daten ist wohl jeder Zweifel über die Erscheinung der „feuchten“ Zucker in den Raffinerien und deren Ursache gelöst.

Wir haben hier eine vollkommen ausgeprägte milch-

saure Gährung vor uns, die allerdings unter etwas abnormen Verhältnissen, aber immerhin unter leicht zu erklärenden Umständen in der zu raffinirenden Zuckermasse während der Verarbeitung derselben Platz greift und durch die Umsetzung des Rohrzuckers in Invertzucker und dieses wieder in Milchsäure, sich kennzeichnet.

Das Auftreten des Pilzes und der gelieferte Nachweis der beiden Gährungsprodukte lassen keine andere Deutung des Vorganges zu.

Die wasseranziehende Kraft der erkrankten Zucker lässt sich durch die Gegenwart des hygroscopischen Invertzuckers aufs leichteste erklären.

Jede Gährung lässt sich weiter fortpflanzen, jeder Gährungspilz weiter säen. Auch hierüber wurden Versuche angestellt und zwar derart, dass man ein Stück inficirten Zuckers, der noch nicht der Einwirkung der Trockenstube ausgesetzt war, einem Zuckerbrei aus reinem, gesunden Rohrzucker einverleibte. Wie zu erwarten stand, fand denn auch die Uebertragung der Krankheit resp. Gährung rapid statt.

So war es möglich, durch Zusatz von circa 20 grm. feuchten Zuckers eine Zuckermasse von mehr als 1 Kilogr. nach 3 Tagen in ganz denselben Zustand der Säuerung zu versetzen, den das Zuckerbrod besass, von dem obige 20 grm. stammten.

Unter solchen Verhältnissen ist die rapide Verbreitung der Krankheit in einer Fabrik leicht begreiflich. Ist auch nur ein kleiner Theil der in Arbeit befindlichen Zuckermasse von derselben befallen, zeigt sich nur an wenigen Broden die gefürchtete Pilzvegetation, so ist ihrer Weiterverbreitung kaum ein Ziel zu setzen, die schon desshalb einen so raschen Lauf nimmt, dass eine und dieselbe zum Decken (Weissmachen) verwendete Zuckermasse wohl über 10—12 Parthien Zuckerbrode wandert und so binnen wenigen Tagen

alle Zucker, Formen, Geräthe, ja das ganze Lokale der Fabrik inficirt hat.

Kranker Zucker, wenn er aus der Trockenstube kömmt, hat jedoch, wenn die Austrocknung bei oder über 100° C. geschah, seine Fähigkeit vollkommen verloren, ansteckend zu wirken, der Pilz und dessen Sporen sind getödtet. Dass damit die Eigenschaft, Wasser aus der Luft anzuziehen, nicht schwinden kann, ist klar — jedes auch noch so scharfe Trocknen „feuchter" Zucker daher vollkommen nutzlos, wenn es den Zweck haben soll, dadurch denselben consumfähig zu machen. Auch hier stimmt das faktische Verhalten der getrockneten Zucker mit der Theorie vollkommen überein, wie durch einen direkten Versuch bewiesen wurde. Es ist möglich, durch nochmaliges Raffinieren des vorher scharf getrockneten Zuckers wieder vollkommen schönen, gesunden Raffinadezucker zu erzeugen, wenn man nur dessen Contact mit krankem, oder den inficierten Gefässen meidet; diess ist nun aber, wegen der so überaus schwierigen, vollkommenen Reinigung der benützten Utensilien einer Fabrik nur dadurch zu erzielen, dass man den Betrieb derselben auf längere Zeit völlig einstellt, und erst nach Verlauf derselben, nach dauerndem und absolutem Stillstande die nochmalige Raffinierung der vorher scharf ausgetrockneten Brode vornimmt. Während dieser Zeit ist der Pilz abgestorben und nun arbeitet die Fabrik ohne Anstand weiter, bis nicht ein unglücklicher Zufall die Krankheit von Neuem zum Ausbruche bringt.

Es ist klar, dass im vorliegenden Falle die Einleitung der Milchsäuregährung lediglich den stickstoffhaltigen, organischen Stoffen zuzuschreiben ist, die entweder im Rohmateriale selbst sich schon befanden, oder im Verlaufe der Verarbeitung desselben eingeführt wurden.

Die sorgfältige Untersuchung der verschiedenen, wäh-

rend des Auftretens der Krankheit in derselben Fabrik verarbeiteten Rohzuckersorten musste hierüber Aufschluss geben, und zu diesem Ende wurde auch die Analyse und speciell die Ermittelung der stickstoffhaltigen Bestandtheile in jenen vorgenommen und folgende Resultate erhalten:

	Rohrz.	Invertz.	Eiweiss K.	N freie org. K.	Wasser.	Asche.	Summe.
Colonialzucker.							
New-Orleans prima	95,19	0,50	0,297	2,20	1,33	0,67	100,22
„ „ „ secunda	91,83	2,15	1,110	2,01	2,11	0,50	99,71
„ „ „ tertia	93,41	1,00	0,801	2,10	2,00	0,37	99,68
Cuba prima	94,79	0,79	0,404	1,79	1,79	0,60	100,17
„ „ „ secunda	94,82	1,37	0,159	2,00	1,35	0,72	100,50
„ „ „ tertia	94,77	1,30	0,211	2,22	1,50	0,41	100,41
Siam secunda	90,49	4,00	0,539	2,62	2,11	0,45	100,20
Rübenzucker.							
R * * * 1. Product	93,77	0,78	0,331	2,00	2,51	0,50	99,89
„ „ „ 2. Product	94,41	0,59	0,230	2,35	2,13	0,39	100,08
S * * * 1. Product	95,00	1,21	0,344	1,81	1,86	0,41	100,63
O * * * 1. Product	94,41	0,99	0,666	1,02	1,73	0,70	100,58

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, bleibt der gefundene Maximalgehalt an Eiweisskörpern in der Rohwaare von 1,110 % weit hinter jenem der raffinirten aber „feuchten“ Zucker, von 2,5 % zurück. Die stickstoffhaltigen Verbindungen in den letzteren Zuckern stammen daher unmöglich bloss aus dem verwendeten Rohmateriale, und es ist klar, dass diese während der Fabrikation selbst sich der Raffinadefüllmasse beimengen.

Da die Zucker während ihrer Raffinerie nur im Momente der Klärung mit stickstoffhaltigen Körpern in Berührung kommen, so muss in einer fehlerhaften Leitung dieser Manipulation die mangelhafte Qualität des erzeugten Productes ihre Ursache haben.

In den meisten Fällen des gebräuchlichen Fabrikbetriebes erfolgt die Klärung des Raffinadesyrupes (und soweit uns bekannt, wurde in allen Fabriken, die mit „feuchten“ Zuckern zu kämpfen hatten, dieses Verfahren angewandt) durch Zusatz von Kalkmilch und Ochsenblut zu der, circa 45 % Zucker enthaltenden Lösung, Aufkochen derselben und Entfernung der durch Eiweisscoagulation entstandenen Decke und Bodensatzes vor der Filtration über Spodium.

Nun aber ist es für einen Betrieb im Grossen unmöglich, die ziemlich bedeutenden Massen Blutes, die zu diesem Processe nothwendig sind, einerseits ganz unverfälscht zu beziehen (beigemengt fanden sich neben dem unschuldigsten Zusatze, dem Wasser, noch Harn, feste Excremente, Haut- und Fleischtheile, Galle, kurz Abfälle jeder Art der Fleischbank), andererseits aber auch unverdorben zu erhalten.

Insbesondere muss während der Sommermonate nur zu oft Blut in Verwendung kommen, das bereits in ziemlich vorgerücktem Stadium der Fäulniss sich befindet, und das manchmal so weit zersetzt ist, dass eine nur ganz unbedeutende, ja oft gar keine Coagulation in der Hitze eintritt.

Das Eiweiss und Fibrin hat sich hiebei in eine Modification umgewandelt, die in der Hitze, besonders in alkalischer Lösung, nicht coagulirt. Durch eine Stickstoffbestimmung in dem Syrupe vor und nach der Klärung mit so verdorbenem Blute, konnte der Einfluss einer so fehlerhaften Manipulation mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Eine Zuckerlösung vom specifischen Gewicht 1,2041 oder circa 45 % Gehalt an Rohzucker enthielt:

Vor der Klärung an Eiweisskörpern 0,103 %.
Nach der Klärung „ „ 1,022 %.

Trotzdem hier ein grosser Theil des zugesetzten Blutes in Lösung blieb, war die geklärte Flüssigkeit doch ziemlich blank und rein, und folglich wäre die Klärung in diesem Falle nach der Ansicht des Empyrikers eine befriedigende gewesen.

Beim wiederholten Aufkochen des geklärten Syrupes konnte nicht die geringste Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss erhalten werden.

Ein zweiter Versuch, angestellt mit ganz frischem Blute und derselben Zuckerlösung wie oben, ergab:
Vor der Klärung einen Gehalt an Eiweisskörpern von 0,103 %.
Nach der Klärung „ „ „ „ „ 0,147 %.

Auch hier war allerdings eine kleine Zunahme im Gehalte an stickstoffhaltigen organischen Körpern bemerkbar, aber doch in so geringem Masse, dass ein übler Einfluss derselben auf den Zucker nicht zu befürchten war. Es geht aus diesen Versuchen die interessante Thatsache gleichzeitig hervor, dass die Klärung selbst in den günstigsten Fällen nicht zur Entfernung der Eiweisskörper aus der Rohzuckerlösung beiträgt, wie bisher ganz allgemein angenommen wurde.

Nachdem im gesunden Rohzucker aber die stickstoffhaltigen Verbindungen in geringen Quantitäten nur enthal-

ten sind, im Raffinadezucker aber sich solche für gewöhnlich nicht vorfinden, so müssen diese sich in dem von der Füllmasse ablaufenden „grünen“ Syrupe wieder finden.

Dass die in Rede stehenden Eiweisskörper wirklich die Erreger der Milchsäuregährung sind, konnte leicht durch einen direkten Versuch constatirt werden.

Eine breiige Masse von reinen Rohrzuckerkrystallen wurde zu diesem Ende mit einer Zuckerlösung gemengt, der circa 20 Tropfen verdorbenen Blutes beigesetzt waren. Nach 18 Stunden, während welchen diese Zuckermasse bei der auf den Zuckerböden herrschenden Temperatur von 35 ° C. sich befand, zeigte sich bereits eine stark saure Reaktion, und mittelst des Mikroscopes konnte ganz deutlich die Pilzvegetation der Milchsäuregährung wahrgenommen werden.

Es liegt nun ganz in der Hand des Fabrikanten, durch Wahl eines ganz frischen, unverfälschten Blutes, das Auftreten feuchter Zucker völlig zu verhindern. Da aber diess mit Schwierigkeiten beim Betriebe im Grossen verbunden ist, die unter gewissen Verhältnissen unübersteiglich werden können, so galt es nun ein Mittel zu suchen, diese stickstoffhaltigen Verbindungen, die bei der Klärung mit verdorbenem Blute in den Syrup übergehen, auf leichte Art wieder aus demselben zu entfernen.

Diess gelang denn nun auch auf die überraschendste und vollständigste Weise durch den Zusatz von Zinkvitriol ($ZnO\ SO_3 + 7$ aq.), der eine Fällung der stickstoffhaltigen organischen Körper auf die billigste Weise bewirkt.

Versetzt man eine mit schlechtem Blute geklärte Zuckerlösung mit diesem Salze in der Kälte, so entsteht eine gelbliche, gallertartige Fällung, die durch Filtration vom Syrupe kaum zu trennen ist, wenn der Zinkvitriolzusatz in der Kälte geschah.

Heiss gefällt, erhält man jedoch einen schmutzig-gelben,

grossflockigen Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt und leicht durch Filtration abgeschieden werden kann.

Der gesammelte und gewaschene Niederschlag zeigte folgende Zusammensetzung:

Zinkoxyd	27,39 %
Organische Verbindungen	72,61 %

Bei Anwendung in der Praxis dieses einfachen Fällungsmittels wäre in der Weise zu verfahren, dass man zuerst die Zuckerlösung wie gewöhnlich klärt, die entstandene Schaumdecke durch Abschöpfen entfernt, und nun dem Syrupe den Zinkvitriol in wässeriger Lösung beimengt,

Auf je einen Zentner der in einer Klärpfanne gelösten Zuckermasse genügt ein Zusatz von wenigen Lothen des Zinkvitrioles, um alle stickstoffhaltigen organischen Körper so weit auszufällen, dass der Rest derselben keinen Einfluss auf den weitern Gang der Fabrikation auszuüben im Stande ist.

Nach kurzem Stehen des Syrupes in der Klärpfanne hat sich die enstandene Fällung zu Boden gesetzt, und die klare Lösung kann nunmehr auf die Filter abgelassen werden.

Gewiss empfiehlt sich dieses Verfahren ebenso durch seine Billigkeit als leichte Ausführbarkeit.

Selbst ein bedeutender Ueberschuss an Zinkvitriol in der Syrupmenge wird durch die nun folgende Filtration über Spodium vollständig entfernt, so dass nicht die geringste Spur dieses Metallsalzes in der geklärten und filtrirten Zuckermasse zu entdecken ist.

Uebrigens ist man nie dazu genöthigt, alle organischen stickstoffhaltigen Verbindungen mittelst Zinksalzes zu fällen, da ja gutes Spodium den Rest derselben aufzunehmen im Stande ist, wenn auch dessen Fähigkeit, organische stickstoffhaltige Körper an sich zu ziehen, eine weit geringere ist, als diess für Färbstoffe und Mineralsalze der Fall ist.

Es darf hier endlich die, allerdings schon bekannte Thatsache nicht unerwähnt bleiben, dass Spodium unter Umständen sogar dazu beitragen kann, die Quantität der stickstoffhaltigen Verbindungen in dem Syrupe zu vermehren.

Es geschieht diess immer dann, wenn wie so häufig, ganz neues, noch ungebrauchtes Spodium zur Filtration verwendet wird.

Es enthält solches Spodium noch unzersetzte Leimreste, die der völligen Zerstörung durch die Hitze entgangen sind und von der Zuckerlösung aufgenommen werden.

So konnten aus 3 Proben käuflicher Knochenkohle mit heissem Wasser extrahirt werden:

1. 1,372 %
2. 1,081 %
3. 0,775 %

} stickstoffhaltige (leimartige) organische Stoffe.

Es ist daher dringend geboten, das neue Spodium vor seiner Verwendung in der Raffinerie einem gründlichen Auskochen mit heissem Wasser, oder besser noch einer schwachen Aetznatron- oder Sodalösung zu unterziehen, und vor dem Einfüllen in die Filter stark auszuglühen, um so mehr, als die oben erwähnten unverkohlten Leimsubstanzen auch färbend auf die zu reinigende Zuckerlösung einwirken.

Damit wären denn die Mittel an die Hand gegeben, die Entstehung „feuchter" Zucker bei der Zuckerraffinerie vollkommen hintanzuhalten.

Sie sind ebenso rationell als einfach, und ihre Anwendung dringend geboten, um dem grossen Schaden vorzubeugen, der durch das Auftreten dieser Krankheit den Zuckerraffinerien droht.